

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-331173

(43)公開日 平成7年(1995)12月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 183/04	PMT			
C 0 8 G 77/04	NUB			
G 0 2 B 5/20				
6/00	3 9 1			

G 0 2 B 6/ 12 N

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-32497	(71)出願人	000003159
(62)分割の表示	特願平6-127664の分割		東レ株式会社
(22)出願日	平成6年(1994)6月9日		東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
		(72)発明者	山舖 有香
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
			式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	谷口 雅治
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
			式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	浅野 昌也
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
			式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 光学材料形成用塗液組成物および光学材料

(57)【要約】

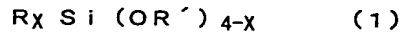
【構成】シロキサンポリマーと、特定の金属アルコキシドおよび／または該金属アルコキシドから誘導される金属キレート化合物を含有することを特徴とする光学材料形成用塗液組成物。

【効果】本発明の光学材料形成用塗液組成物は、高温高湿耐性、強靱性、塗布性、平坦性、屈折率均一性に優れた被膜を得ることができ、かつ、製造方法が簡便である。

## 【特許請求の範囲】

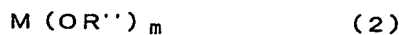
【請求項 1】 次の (A) 成分と (B) 成分とを含有することを特徴とする光学材料形成用塗液組成物。

(A) 下記一般式 (1)



(ただし、R、R' は同一もしくは異なっても良く、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、またはそれらの置換体を表わす。また、X は 0 ~ 3 の整数である。) で表わされるアルコキシシランを加水分解および縮合させることによって得られるシロキサンポリマー。

(B) 下記一般式 (2)



(ただし、M はチタン、ジルコニウム、またはアルミニウムの金属原子である。R'' は同一もしくは異なっても良く、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、およびそれらの置換体を表わす。また、m は金属原子 M の原子価を意味する。) で表わされる金属アルコキシドおよび/または該金属アルコキシドから誘導される金属キレート化合物。

【請求項 2】 該金属アルコキシドがジルコニウムアルコキシドであることを特徴とする請求項 1 記載の光学材料形成用塗液組成物。

【請求項 3】 該アルコキシシランがアルコキシ基を除く反応性基を有するものであることを特徴とする請求項 1 記載の光学材料形成用塗液組成物。

【請求項 4】 該反応性基がビニル基、γ-メタクリロキシプロピル基、γ-グリシドキシプロピル基の中から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 3 記載の光学材料形成用塗液組成物。

【請求項 5】 アルコキシシランを加水分解および縮合させる際に、溶剤の一部または全部として、沸点 100 ~ 300℃ の液体を用いることを特徴とする請求項 1 記載の光学材料形成用塗液組成物。

【請求項 6】 アルコキシシランを加水分解および縮合させる際に、副生するアルコールおよび水を留出させながら、反応を進行させることを特徴とする請求項 1 記載の光学材料形成用塗液組成物。

【請求項 7】 アルコキシシランを加水分解および縮合させる際に、酸触媒を用いることを特徴とする請求項 1 記載の光学材料形成用塗液組成物。

【請求項 8】 請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の光学材料形成用塗液組成物を硬化してなることを特徴とする光学材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルコキシシランを加水分解および縮合させることによって得られるシロキサンポリマーと金属アルコキシドおよび/または該金属アルコキシドから誘導される金属キレート化合物とを含有

する光学材料形成用塗液組成物に関するものであり、さらに詳しくは、高温高湿耐性、強靱性、塗布性、平坦性に優れた被膜を得ることができる光学材料形成用塗液組成物に関するものである。特に、光通信や光を利用するシステムに用いられる光導波路や光フィルター等の光学材料を形成するための塗液組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の電気通信システムの伝送高速化の手段として光通信システムが注目されてきており、その部品材料として光に対応したものが要求されてきた。光学部品材料としては、透明性、耐熱性、密着性、耐溶剤性、耐薬品性、そして高温高湿耐性、屈折率均一性等の幅広い特性が要求される。

【0003】 このような光学材料を形成せしめる熱硬化性塗液組成物として、特に耐熱性の見地から特開平 4-157402 号公報に示されるごとく、シロキサンポリマーの提案が行われている。

【0004】 アルコキシシランを加水分解および縮合させることによって得られるシロキサンポリマーを含有した塗液組成物としては、特開昭 63-241076 号、特開平 3-126612 号、特開平 3-188179 号公報などに示されるごとく広く知られている。しかし、得られる被膜には高温高湿耐性がない、つまり、高温高湿の環境下に長期間保管すると、被膜にピンホール状の欠陥やマイクロクラックが発生したり、被膜が基板からの剥離するといった問題点を有していた。

【0005】 また、アルコキシシランと他の金属アルコキシドまたはそのキレート化合物を原料として、加水分解および縮合させることによって得られるポリマーを含有した塗液組成物も、特開平 3-20377 号、特開平 3-279210 号公報などに示されるごとく知られているが、アルコキシシランと他の金属アルコキシドの反応性が非常に異なるために製造が困難であったり、濾過性が悪いという問題点を有していた。

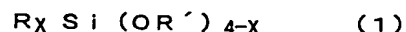
## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、高温高湿耐性、さらには強靱性、塗布性、平坦性、屈折率均一性に優れた被膜を得ることができ、かつ、製造方法が簡便な光学材料形成用塗液組成物を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 かかる本発明の目的は、次の (A) 成分と (B) 成分とを含有することを特徴とする光学材料形成用塗液組成物により達成される。

(A) 下記一般式 (1)



(ただし、R、R' は同一もしくは異なっても良く、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、またはそれらの置換体を表わす。また、X は 0 ~ 3 の整数である。) で表わされるアルコキシシランを加

水分解および縮合させることによって得られるシロキサンポリマー。

(B) 下記一般式(2)



(ただし、Mはチタン、ジルコニウム、またはアルミニウムの金属原子である。R''は同一もしくは異なっているが、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、およびそれらの置換体を表わす。また、mは金属原子Mの原子価を意味する。)で表わされる金属アルコキシドおよび/または該金属アルコキシドから誘導される金属キレート化合物。

【0008】本発明者らは、光学材料として、可視光～近赤外領域での透明性が優れていることから、アルコキシシランを加水分解および縮合させることによって得られるシロキサンポリマーからなる塗液組成物に着目した。しかしながら、前述の通り、従来のシロキサンポリマーからなる塗液組成物を塗布、製膜することにより得られる光学材料は高温高湿耐性が悪かった。そこで、この不良の原因について本発明者らが検討を行なったところ、光学材料の硬化度が低いことが主原因であることがわかった。そこで、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、アルコキシシランを加水分解および縮合させることによって得られるシロキサンポリマーに、金属アルコキシドあるいは該金属アルコキシドから誘導される金属キレート化合物を添加することにより、300℃以下の硬化温度でも十分に硬化しうる光学材料を見出した。

【0009】一方、アルコキシシランと他の金属アルコキシドを原料として用いた類似組成物として、アルコキシシランと他の金属アルコキシドを原料として、共加水分解し、さらに縮合させることによって得られるポリマーを含有した組成物が知られている。しかし、この組成物においては、アルコキシシランと他の金属アルコキシドの加水分解反応性が非常に異なるために、これらを共加水分解することは非常に困難で、ゲル化、沈殿生成などの製造上の問題や、濾過性不良といった問題のほか、塗液が得られたとしても、保存安定性が悪かったり、強靱性の不足、塗布性不良、平坦性不良、そして得られる被膜の屈折率均一性の不足など多くの問題がある。これに対して、本発明の方法によれば、加水分解反応性が低いアルコキシシランのみを先に加水分解および縮合させ、その後、他の金属アルコキシドあるいは該金属アルコキシドから誘導される金属キレート化合物を添加するので、これらの問題なく、容易に製造することができる。

【0010】従って、高温高湿耐性に優れた被膜を得ることができ、かつ製造方法が簡便な光学材料形成用塗液組成物が得られることを見出し、本発明に到達したものである。

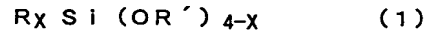
【0011】以下、本発明の構成を順に説明する。

【0012】成分(A)：アルコキシシランを加水分解

および縮合させることによって得られるシロキサンポリマー

【0013】本発明に使用されるシロキサンポリマーは、アルコキシシランに水を反応させて加水分解し、さらに加熱または常温での放置により部分的に脱水縮合させることにより高分子量化させたものである。

【0014】本発明に使用されるアルコキシシランは下記一般式(1)で表わされるものである。



(ただし、R、R'は同一もしくは異なっているが、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、およびそれらの置換体を表わす。また、xは0～3の整数である。)

【0015】Rは、例えば、水素；メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基などのアルキル基；フェニル基などのアリール基；ビニル基などのアルケニル基；β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、γ-メタクリロキシプロピル基、γ-グリシドキシプロピル基、γ-クロロプロピル基、γ-メルカプトプロピル基、γ-アミノプロピル基、N-フェニルγ-アミノプロピル基、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピル基、トリフロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などの置換アルキル基などが挙げられる。これらの中から、1種、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。この選択により、得られる被膜の特性を調製することが可能である。特に、被膜の強靱性向上の点から、Rとしてアルコキシ基を除く、反応性基を有するものであるのが望ましい。例えば、ビニル基、γ-メタクリロキシプロピル基、γ-グリシドキシプロピル基である。これらを用いることにより、得られる被膜は、シロキサン骨格のみでなく、これら反応基による架橋形成による骨格形成が成され、膜の強靱性が向上するのである。

【0016】R'は、例えば、水素；メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基などのアルキル基；フェニル基などのアリール基；アセチル基、β-メトキシエトキシ基などの置換アルキル基などが挙げられる。

【0017】これらのアルコキシシランの具体例としては、テトラヒドロキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメ

テルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシランを挙げることができ、これらのアルコキシシランは単独、または2種以上を混合して用いることができる。

【0018】これらのアルコキシシランの加水分解および縮合反応は無溶媒でも良いが、通常は有機溶媒中で行なわれる。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノールなどのアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチルエーテルなどのエーテル類；メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；エチルアセテート、エチルセロソルブアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテートなどのアセテート類；トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの芳香族あるいは脂肪族炭化水素のほか、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシドを挙げることができる。

【0019】本発明においては、溶媒は除去されることがなく、最終的に得られる塗液の溶剤を兼用することができる。従って、得られる塗液の塗布性向上の点からは、沸点100～300℃の液体を用いることが好ましい。

【0020】溶媒の量は任意に選択可能であるが、アルコキシシラン1重量部に対して、0.1～10.0重量部の範囲で用いるのが好ましい。

【0021】加水分解および部分縮合反応をさせるために用いる水はイオン交換水が好ましく、その量はアルコキシシラン1モルに対して、1～4倍モルの範囲で用いるのが好ましい。

【0022】また、加水分解および縮合反応をさせるために必要に応じて、触媒を用いることができる。用いる触媒としては、塩酸、硫酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、リン酸、硼酸、p-トルエンスルホン酸、イオン交換樹脂などの酸触媒、トリエチルアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基触媒が挙げられるが、得られる被膜の強靱性向上の点からは酸触媒が好ましい。

【0023】触媒の量は、アルコキシシラン1重量部に対して、0.001～0.1重量部の範囲で用いるのが好ましい。0.1重量部を越えると、塗液の保存安定性、および平坦性が損なわれる。また、0.001重量部より少ない場合では、低重合度ポリマーしか得られず塗布性が損なわれる。

【0024】加水分解および部分縮合の反応温度は凝固点から沸点の範囲で通常選択されるが、沸点以上の温度

で、副生する低沸点アルコールおよび水を留去させながら、反応を進行させることが塗布性および保存安定性の点から好ましい。

【0025】成分(B)の金属アルコキシド、あるいは該金属アルコキシドから誘導される金属キレート化合物は、保護膜の硬化温度を下げる目的で成分(A)に添加されるものであり、本発明の特徴ある成分である。

【0026】本発明において用いられる金属アルコキシドは、下記一般式(2)で表わされる。



(Mはチタン、ジルコニウム、またはアルミニウムの金属原子である。R''は同一もしくは異なっていても良く、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、およびそれらの置換体を表わす。また、mは金属原子Mの原子価を意味する。)

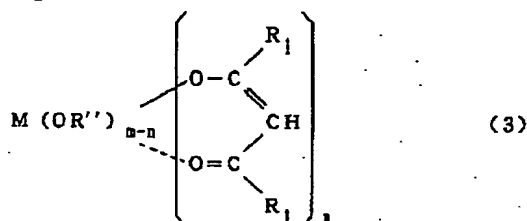
【0027】Mはチタン、ジルコニウム、またはアルミニウムの金属原子である。ボロン、マグネシウムなどは、反応性がシリコンアルコキシドと同等程度であるために低温硬化に効果がなかったり、あるいは、反応性が極端に高すぎて実用的でない。チタン、ジルコニウム、アルミニウムのアルコキシド化合物を用いた場合のみ、本発明の特徴である被膜の硬化温度を下げる効果が見られ、高温高湿耐性に優れた被膜を得ることができ、光学材料として適したものであることを掴んだ。さらには、チタン、ジルコニウム、アルミニウムのうち、ジルコニウムを用いた場合は、被膜の強靱性の向上にも非常に有効であることから、特にジルコニウムアルコキシド、あるいはジルコニウムアルコキシドのキレート化合物を用いるのが好ましい。また、チタンを用いた場合は、被膜の屈折率の調整に非常に有効であることから、光学材料の屈折率を調整することが必要な場合には、チタンアルコキシド、あるいはチタンアルコキシドのキレート化合物を用いることが好ましい。R''は、例えば、水素；メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基などのアルキル基；フェニル基などのアリール基；アセチル基、β-メトキシエトキシ基などの置換アルキル基などが挙げられる。

【0028】具体例としては、テトライソプロポキシチタン、テトラノルマルブトキシチタン、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラノルマルブトキシジルコニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリノルマルブトキシアルミニウムなどが挙げられる。

【0029】また、本発明において用いられる金属キレート化合物は上記一般式(2)で表わされる金属アルコキシドから誘導される金属キレート化合物である。

【0030】また、金属キレート化合物は、金属アルコキシドにキレート化剤を反応させることにより容易に得られ、下記一般式(3)に示されるようなものが好ましい。

【化 1】



(ただし、Mはチタン、ジルコニウム、またはアルミニウムの金属原子である。R'は同一もしくは異なっても良く、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、およびそれらの置換体、R<sub>1</sub>は同一もしくは異なっても良く、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基およびそれらの置換体を表わす。また、mは金属原子Mの原子価、nは0～mの数を意味する。)

【0031】キレート化剤の例としては、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタンなどのβ-ジケトン；アセト酢酸エチル、ベンゾイル酢酸エチルなどのβ-ケト酸エステルなどを用いることができる。

【0032】金属アルコキシドは種々の化学理論量のキレート化剤と反応して相当する金属キレート化合物となるため、用いるキレート化剤の量は金属アルコキシド1モルに対して、0.1～10モルの範囲で、成分(A)の反応性に応じて決めることが好ましい。すなわち、成分(A)の反応性が低い場合には、金属アルコキシドあるいは低配位の金属キレート化合物を用いることができるが、成分(A)の反応性が高い場合には、より加水分解安定性が高い高配位の金属キレート化合物を用いるのが好ましい。

【0033】反応溶媒は生成するアルコールと共沸するものを用い、脱水処理を施したものを用いるのが好ましい。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノールなどのアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチルエーテルなどのエーテル類；メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；エチルアセテート、エチルセロソルブアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテートなどのアセテート類；トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの芳香族あるいは脂肪族炭化水素のほか、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシドなどを挙げることができる。溶媒の量は任意に選択可能であるが、金属アルコキシド1重量に対して、1～50.0重量の範囲で用いるのが好ましい。

【0034】また、反応温度は凝固点から沸点の範囲で通常選択される。

【0035】なお、反応雰囲気は窒素雰囲気下で行なうのが好ましい。

【0036】本発明の光学材料形成用塗液組成物においては、成分(A)のシロキサンポリマーと成分(B)の金属アルコキシド、または該金属アルコキシドから誘導される金属キレート化合物とを各々、通常、有機溶媒、好ましくは沸点100℃以上の有機溶剤を溶剤として用いた溶液状態で用いる。溶剤は、成分(A)ではシロキサンポリマーを合成した際の反応溶媒、成分(B)では金属キレート化合物を合成した際の反応溶媒をそれぞれ、そのまま溶剤として用いることもできる。また、必要に応じて、反応後、塗布性向上などのために溶剤置換を行なうこと、濃度調製のために溶剤の添加、除去を行なうことも可能である。この時の溶剤としては、シロキサンポリマーや金属キレート化合物の合成に用いることができる溶媒として前述した溶剤を単独、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

【0037】本発明の光学材料形成用塗液組成物は、これらの成分(A)のシロキサンポリマーの溶液と成分(B)の金属アルコキシド、あるいは金属キレート化合物との溶液を均一に混合することにより得られる。

【0038】混合の割合としては、シロキサンポリマー100重量部に対し、金属アルコキシド、または金属キレート化合物0.1～20重量部が好ましく、より好ましくは、0.5～5重量部である。

【0039】混合方法としては、常温での混合した後、1時間～1日間程度の放置、あるいは、沸点以下での加熱を数時間行なうのが好ましい。

【0040】さらに、本発明の光学材料形成用塗液組成物には、必要に応じて、膜硬化剤、粘度調整剤、界面活性剤、安定化剤、着色剤、ガラス質形成剤などを添加することができる。

【0041】次に、本発明の光学材料塗液組成物から光学材料を用いた光学部材を製造する方法について説明する。

【0042】本発明の光学材料形成用塗液組成物をスピン塗布、ディッピング塗布、スプレー塗布、スクリーン塗布、スクリーン印刷、オフセット印刷などの公知の方法によって、形成されるべき基板、例えばガラス板上に塗布し、乾燥する。乾燥は、50～150℃の範囲で30秒～30分間行ない、乾燥後の膜厚は、1～20μmとするのが好ましい。

【0043】乾燥後、必要であれば、PLAなどの露光機を用い、50～2000mJ/cm<sup>2</sup> (365nm)を全面露光する。

【0044】該塗液組成物が光によって酸または塩基を発生する化合物を含有している時等、所望のマスクを介して露光することによって、パターン形成を行うことも

できる。パターン形成を行う場合は、露光後、加熱（ポストエクスポージャーベーク）を行なうことが好ましい。ポストエクスポージャーベークを行なうことによって、露光によって発生した酸または塩基性化合物の作用により露光部の高分子量化が未露光部より進行し、未露光部との現像液溶解度差が広がり、解像コントラストが向上するという効果が得られる。ポストエクスポージャーベークは50～150℃の範囲で、30秒～30分間行なうのが好ましい。

【0045】次に、現像を行なう。現像液としては、有機溶剤、アルカリ性水溶液などを用いることができる。具体的には、イソプロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどの有機溶剤；テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液、炭酸ナトリウム水溶液などのアルカリ性水溶液が挙げられる。現像方法は、これらの現像液に10秒～10分間浸漬することが好ましい。

【0046】現像後、水あるいは一般有機溶剤でリンスし、乾燥し、必要であれば、パターン化された膜をさらに全面露光することができる。

【0047】その後、膜を加熱硬化する。加熱硬化は、200～500℃の範囲で10分～3時間行なうのが好ましい。

【0048】乾燥後あるいは加熱硬化後、所望のマスクを介して、適当な波長を有する光源を用いて露光することも可能である。この工程によって、露光部と未露光部の間に屈折率差が生じ、例えば光導波路のコア部材とクラッド部材に使い分けすることも可能である。

【0049】加熱硬化後の膜厚は、適用される光学部材の種類や構造にもよるが、1～20μmが適当であり、さらには2～10μmが好ましい。この膜厚は、塗布方法によって調節することが可能である。

【0050】さらに得られた膜を平坦化、高密着化などの目的で、CMP（ケミカルメカニカルポリッシング）処理すること、プラズマ処理することなども可能である。

【0051】以上のようにして、光学部材が形成される。

【0052】本発明において光学材料とは光学部材に用いられるものであり、光学部材とは、光による信号伝達システムに用いられるあらゆる部材をいう。例えば、光導波路は、屈折率の高いコア部が屈折率の低いクラッド部に覆われ、光信号はコア部を全反射しながら伝搬するものであり、本発明の光学材料をこのコア部材およびクラッド部材として用いることができる。また、光フィルターは、通信光以外の波長の光を遮断するために光ファイバーの間に挟んで用いられるものであり、本発明の光学材料をこの光フィルターの基板として用いることができる。

【0053】本発明の光学材料形成用塗液組成物から得

られる被膜は、光学材料のほか、カラーフィルタ保護膜、半導体素子の保護膜、層間絶縁膜、平坦化膜、導波路形成用材料、位相シフト用材料、さらには、各種電子部品の保護膜として用いることができる。

【0054】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0055】実施例1

成分（A）

メチルトリメトキシシラン10モル、フェニルトリメトキシシラン10モルのアルコキシシランを3-メチルー3-メトキシブタノール4kgに溶解し、これに、リン酸水溶液（水60モル、リン酸0.17モル）を攪拌しながら加えた。得られた溶液を100℃のオイルバスで加熱し、低沸点物を留出させながら、2時間反応させた。その後、さらに130℃のオイルバスで加熱し、低沸点物を留出させながら、2時間反応させた。得られた溶液を3-メチルー3-メトキシブタノールを用いて、濃度30%に調製した。（以下、濃度は固形分濃度を示す）

成分（B）

テトラブトキシジルコニウム1モルを3-メチルー3-メトキシブタノール1500gに溶解し、これにアセト酢酸エチル5モルを攪拌しながら加えた。得られた溶液を室温で1時間を攪拌しながら、反応させた。（濃度：4.7%）

次に、成分（A）650gと、成分（B）50gを混合して、室温にて2時間攪拌し、均一な溶液とし、さらに3-メチルー3-メトキシブタノールを用いて、固形分濃度を25%に調製して、光学材料形成用塗液を得た。

【0056】得られた塗液には、ゲル化、沈殿生成、濾過性不良といった問題は全く見られなかった。

【0057】得られた塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0058】その結果、高温高湿雰囲気放置前後ともに、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかった。

【0059】また、強靱性は鉛筆硬度試験で5Hという結果であった。

【0060】実施例2

成分（A）

メチルトリメトキシシラン7モル、ジメチルジメトキシシラン3モル、フェニルトリメトキシシラン2モルのアルコキシシランをプロピレングリコールモノメチルエーテル1.5kgに溶解し、これに、酢酸水溶液（水33モル、酢酸0.1モル）を攪拌しながら加えた。得られた溶液を100℃のオイルバスで加熱し、低沸点物を留

出させながら、2時間反応させた。その後、さらに130℃のオイルバスで加熱し、低沸点物を留出させながら、2時間反応させた。得られた溶液を3-メチル-3-メトキシブチルアセテートを用いて、濃度30%に調製した。

【0061】次に、成分(A)500gと、実施例1の成分(B)100gを混合して、室温にて2時間攪拌し、均一な溶液とし、さらに3-メチル-3-メトキシブタノールアセテートを用いて、固形分濃度を25%に調製して、光学材料形成用塗液を得た。

【0062】得られた塗液には、ゲル化、沈殿生成、濾過性不良といった問題は全く見られなかった。

【0063】得られた塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0064】その結果、高温高湿雰囲気放置前後ともに、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかった。

【0065】また、強靱性は鉛筆硬度試験で4Hという結果であった。

#### 【0066】実施例3

成分(A)

メチルトリメトキシシラン1モル、フェニルトリメトキシシラン1モル、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン2モルのアルコキシシランをプロピレングリコールモノメチルエーテル1kgに溶解し、これに、リン酸水溶液(水20モル、リン酸0.03モル)を攪拌しながら加えた。得られた溶液を100℃のオイルバスで加熱し、低沸点物を留出させながら、2時間反応させた。その後、さらに130℃のオイルバスで加熱し、低沸点物を留出させながら、2時間反応させた。得られた溶液をプロピレングリコールモノメチルエーテルを用いて、濃度30%に調製した。

【0067】次に、成分(A)500gと、実施例1の成分(B)5gを混合して、室温にて2時間攪拌し、均一な溶液とし、さらに3-メチル-3-メトキシブタノールを用いて、固形分濃度を25%に調製して、光学材料形成用塗液を得た。

【0068】得られた塗液には、ゲル化、沈殿生成、濾過性不良といった問題は全く見られなかった。

【0069】得られた塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0070】その結果、高温高湿雰囲気放置前後ともに、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかった。

【0071】また、強靱性は鉛筆硬度試験で5Hという結果であった。

#### 【0072】実施例4

成分(A)

メチルトリメトキシシラン1モル、フェニルトリメトキシシラン1モル、ビニルトリエトキシシラン1モルのアルコキシシランを3-メチル-3-メトキシブタノール1000gに溶解し、これに、リン酸水溶液(水9モル、リン酸0.06モル)を攪拌しながら加えた。得られた溶液を100℃のオイルバスで加熱し、低沸点物を留出させながら、2時間反応させた。その後、さらに130℃のオイルバスで加熱し、低沸点物を留出させながら、2時間反応させた。得られた溶液を3-メチル-3-メトキシブチルアセテートを用いて、濃度30%に調製した。次に、成分(A)300gと、実施例1の成分(B)100gを混合して、室温にて2時間攪拌し、均一な溶液とし、さらに3-メチル-3-メトキシブタノールを用いて、固形分濃度を25%に調製して、光学材料形成用塗液を得た。

【0073】得られた塗液には、ゲル化、沈殿生成、濾過性不良といった問題は全く見られなかった。

【0074】得られた塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0075】その結果、高温高湿雰囲気放置前後ともに、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかった。

【0076】また、強靱性は鉛筆硬度試験で5Hという結果であった。

#### 【0077】実施例5

実施例1において、成分(B)として、テトラノルマルブチルジルコニウムの3-メチル-3-メトキシブタノール溶液(濃度:4.7%)を用いて、光学材料形成用塗液を得た。

【0078】得られた塗液には、ゲル化、沈殿生成、濾過性不良といった問題は全く見られなかった。

【0079】得られた塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0080】その結果、高温高湿雰囲気放置前後ともに、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかった。

【0081】また、強靱性は鉛筆硬度試験で5Hという結果であった。

#### 【0082】実施例6

実施例2において、成分(B)として、テトラノルマル

ブチルジルコニウムの 3-メチル-3-メトキシブタノール溶液（濃度：4.7%）を用いて、光学材料形成用塗液を得た。

【0083】得られた塗液には、ゲル化、沈殿生成、濾過性不良といった問題は全く見られなかった。

【0084】得られた塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0085】その結果、高温高湿雰囲気放置前後ともに、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかった。

【0086】また、強靱性は鉛筆硬度試験で4Hという結果であった。

#### 【0087】実施例7

実施例3において、成分（B）として、テトラノルマルブチルジルコニウムの 3-メチル-3-メトキシブタノール溶液（濃度：4.7%）を用いて、光学材料形成用塗液を得た。

【0088】得られた塗液には、ゲル化、沈殿生成、濾過性不良といった問題は全く見られなかった。

【0089】得られた塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0090】その結果、高温高湿雰囲気放置前後ともに、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかった。

【0091】また、強靱性は鉛筆硬度試験で5Hという結果であった。

#### 【0092】実施例8

実施例4において、成分（B）として、テトラノルマルブチルジルコニウムの 3-メチル-3-メトキシブタノール溶液（濃度：4.7%）を用いて、光学材料形成用塗液を得た。

【0093】得られた塗液には、ゲル化、沈殿生成、濾過性不良といった問題は全く見られなかった。

【0094】得られた塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0095】その結果、高温高湿雰囲気放置前後ともに、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかった。

【0096】また、強靱性は鉛筆硬度試験で5Hという結果であった。

#### 【0097】実施例9

実施例1において、成分（B）として、次のものを用いて、光学材料形成用塗液を得た。

#### 【0098】成分（B）

テトライソプロポキシチタン1モルを3-メチル-3-メトキシブタノール1500gに溶解し、これにアセチルアセトン5モルを攪拌しながら加えた。得られた溶液を室温で1時間を攪拌しながら、反応させた。（濃度：3.5%）

得られた塗液には、ゲル化、沈殿生成、濾過性不良といった問題は全く見られなかった。

【0099】得られた塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0100】その結果、高温高湿雰囲気放置前後ともに、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかった。

【0101】また、強靱性は鉛筆硬度試験で2Hという結果であった。

#### 【0102】実施例10

実施例2において、成分（B）として、実施例9の成分（B）を用いて、光学材料形成用塗液を得た。

【0103】得られた塗液には、ゲル化、沈殿生成、濾過性不良といった問題は全く見られなかった。

【0104】得られた塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0105】その結果、高温高湿雰囲気放置前後ともに、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかった。

【0106】また、強靱性は鉛筆硬度試験でHという結果であった。

#### 【0107】実施例11

実施例3において、成分（B）として、実施例9の成分（B）を用いて、光学材料形成用塗液を得た。

【0108】得られた塗液には、ゲル化、沈殿生成、濾過性不良といった問題は全く見られなかった。

【0109】得られた塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0110】その結果、高温高湿雰囲気放置前後ともに、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかった。

【0111】また、強靱性は鉛筆硬度試験で2Hという結果であった。



## 【0112】実施例12

実施例4において、成分(B)として、実施例9の成分(B)を用いて、光学材料形成用塗液を得た。

【0113】得られた塗液には、ゲル化、沈殿生成、濾過性不良といった問題は全く見られなかった。

【0114】得られた塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0115】その結果、高温高湿雰囲気放置前後ともに、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかった。

【0116】また、強靱性は鉛筆硬度試験で2Hという結果であった。

## 【0117】実施例13

実施例1において、成分(B)として、次のものを用いて、光学材料形成用塗液を得た。

## 【0118】成分(B)

トリスイソプロポキシアルミニウム1モルをトルエン1000gに溶解し、これにアセト酢酸エチル4モルを攪拌しながら加えた。得られた溶液を室温で1時間を攪拌しながら、反応させた。(濃度:3.0%)

得られた塗液には、ゲル化、沈殿生成、濾過性不良といった問題は全く見られなかった。

【0119】得られた塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0120】その結果、高温高湿雰囲気放置前後ともに、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかった。

【0121】また、強靱性は鉛筆硬度試験で3Hという結果であった。

## 【0122】実施例14

実施例2において、成分(B)として、実施例13の成分(B)を用いて、光学材料形成用塗液を得た。

【0123】得られた塗液には、ゲル化、沈殿生成、濾過性不良といった問題は全く見られなかった。

【0124】得られた塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0125】その結果、高温高湿雰囲気放置前後ともに、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかった。

【0126】また、強靱性は鉛筆硬度試験で2Hという結果であった。

## 【0127】実施例15

実施例3において、成分(B)として、実施例13の成分(B)を用いて、光学材料形成用塗液を得た。

【0128】得られた塗液には、ゲル化、沈殿生成、濾過性不良といった問題は全く見られなかった。

【0129】得られた塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0130】その結果、高温高湿雰囲気放置前後ともに、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかった。

【0131】また、強靱性は鉛筆硬度試験で3Hという結果であった。

## 【0132】実施例16

実施例4において、成分(B)として、実施例13の成分(B)を用いて、光学材料形成用塗液を得た。

【0133】得られた塗液には、ゲル化、沈殿生成、濾過性不良といった問題は全く見られなかった。

【0134】得られた塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0135】その結果、高温高湿雰囲気放置前後ともに、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかった。

【0136】また、強靱性は鉛筆硬度試験で3Hという結果であった。

## 【0137】比較例1

実施例1で用いた成分(A)のみからなる塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0138】その結果、高温高湿雰囲気放置前は、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかったものの、高温高湿雰囲気放置後、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題が発生した。

【0139】また、強靱性は鉛筆硬度試験でHという結果であった。

## 【0140】比較例2

実施例2で用いた成分(A)のみからなる塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0141】その結果、高温高湿雰囲気放置前は、ピン

ホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかったものの、高温高湿雰囲気放置後、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題が発生した。

【0142】また、強靱性は鉛筆硬度試験でBという結果であった。

#### 【0143】比較例3

実施例3で用いた成分(A)のみからなる塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0144】その結果、高温高湿雰囲気放置前は、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかったものの、高温高湿雰囲気放置後、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題が発生した。

【0145】また、強靱性は鉛筆硬度試験で2Hという結果であった。

#### 【0146】比較例4

実施例4で用いた成分(A)のみからなる塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0147】その結果、高温高湿雰囲気放置前は、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかったものの、高温高湿雰囲気放置後、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題が発生した。

【0148】また、強靱性は鉛筆硬度試験で2Hという結果であった。

#### 【0149】比較例5

メチルトリメトキシシラン10モル、フェニルトリメトキシシラン10モルのアルコキシシランとテトラブトキシジルコニウム0.1モルを3-メチル-3-メトキシブタノール4kgに溶解し、これに、リン酸水溶液(水60モル、リン酸0.17モル)を攪拌しながら加えた。得られた溶液を100℃のオイルバスで加熱し、低沸点物を留出させながら、2時間反応させた。その後、さらに130℃のオイルバスで加熱し、低沸点物を留出させながら、2時間反応させた。得られた溶液を3-メチル-3-メトキシブタノールを用いて、濃度25%に調製し、光学材料形成用塗液を得た。

【0150】しかし、得られた塗液は、0.5μmフィルターで濾過することができず、ガラス板上に塗布することができなかった。

#### 【0151】比較例6

実施例1において、成分(B)として、次のものを用いて、光学材料形成用塗液を得た。

#### 【0152】成分(B)

トリイソプロポキシボロン1モルを3-メチル-3-メトキシブタノール1500gに溶解し、これにアセチルアセトン4モルを攪拌しながら加えた。得られた溶液を室温で1時間を攪拌しながら、反応させた。(濃度:1.7%)

得られた塗液をガラス板上にスピンコーターを用いて塗布し、280℃で1時間キュアし、膜厚2μmで欠陥の有無を調べ、次に、この被膜を120℃、100%RHの高温高湿雰囲気下に1日間放置し、劣化の有無を調べた。

【0153】その結果、高温高湿雰囲気放置前は、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題は発生しなかったものの、高温高湿雰囲気放置後、ピンホール状の欠陥やマイクロクラック、剥離などの問題が発生した。

#### 【0154】実施例17

次の塗布液を用いて、光導波路を作製した。

【0155】A液:バッファ層、クラッド層形成用塗布液

実施例1に示した塗布液を固形分濃度30%に調製したものをを用いた。

【0156】B液:コア層形成用塗布液

実施例9に示した塗布液を固形分濃度30%に調製したものをを用いた。

【0157】ガラス板上にスピンコーターを用いてA液を塗布し、250℃で1時間キュアして膜厚10μmのバッファ層を形成した。さらに、B液をバッファ層上にスピンコーターを用いて塗布し、250℃で1時間キュアして膜厚5μmのコア層を形成した。次に、このコア層上にフォトレジストパターンを所望の形状に公知の方法で形成し、このパターンをマスクとして、コア層をRIE(リアクティブイオンエッチング)によりエッチングした。マスクを除去した後に、再びA液をスピンコーターを用いて塗布し、250℃で1時間キュアして膜厚10μmのクラッド層を形成し、埋め込み型光導波路を形成した。

【0158】この得られた光導波路にはクラックなどの欠陥は見られず、1.55μm波長光の伝搬損失を測定したところ、~10dB/mと良好な低損失性を示した。また、400℃の加熱による耐熱性試験や、50℃、85%RHの高湿度下に1000時間放置するという耐湿性試験によっても、その特性は変化しなかった。

#### 【0159】比較例7

次の塗布液を用いて、実施例17と同様に光導波路を作製した。

【0160】A液:バッファ層、クラッド層形成用塗布液

比較例1に示した塗布液を固形分濃度30%に調製したものをを用いた。

## 【0161】B液：コア層形成用塗布液

比較例2に示した塗布液を固形分濃度30%に調製したものをを用いた。

【0162】この得られた光導波路にはクラックなどの欠陥は見られず、1.55 $\mu$ m波長光の伝搬損失を測定したところ、 $\sim 10$  dB/mと良好な低損失性を示した。しかしながら、400 $^{\circ}$ Cの加熱による耐熱性試験では特性変化はみられなかったものの、50 $^{\circ}$ C、85%RHの高湿度下に1000時間放置するという耐湿性試験によって、1.55 $\mu$ m波長光の伝搬損失は $\sim 200$  dB/mと大きく低下した。

## 【0163】実施例18

実施例2に示した塗布液を固形分濃度30%に調製したものを、シリコンウェハ（仮基板）上にスピンコーター

を用いて塗布し、300 $^{\circ}$ Cで1時間キュアして膜厚10 $\mu$ mの基板層を形成した。この基板層上にTiO<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>の多層膜を積層した。この後、仮基板から剥離し、所定の大きさに切断し光フィルターを得た。

【0164】得られた光フィルターは光通信用に用いられる1.3 $\mu$ mおよび1.55 $\mu$ mの波長光に対して99%以上の透過率を示し、光フィルターとしての特性を満足するものであった。

## 【0165】

【発明の効果】本発明の光学材料形成用塗液組成物は、高温高湿耐性、強靱性、塗布性、平坦性、屈折率均一性に優れた被膜を得ることができ、かつ、製造方法が簡便である。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 2 B 6/12